

광주지역 여름철 대기 중 주야간 VOC 농도 특성

Atmospheric Concentrations of Volatile Organic Compounds (VOC) of Day/Night Periods During the Summer Season in Kwangju

이영재* · 신대윤 · 이학성¹⁾ · 강병욱²⁾ · 한종수³⁾

조선대학교 환경공학과, ¹⁾서원대학교 환경과학과

²⁾국립청주과학대학 환경공업과, ³⁾전남대학교 환경공학과

(2000년 9월 4일 접수, 2001년 1월 31일 채택)

Young-Jae Lee*, Dae-Yewn Shin, Hak Sung Lee¹⁾,

Byung-Wook Kang²⁾ and Jong-Soo Han³⁾

Dept. of Environmental Engineering, Chosun University

¹⁾*Dept. of Environmental Science, Seowon University*

²⁾*Dept. of Environmental Industry, Chongju National College of Science and Technology*

³⁾*Dept. of Environmental Engineering, Chonnam National University*

(Received 4 September 2000; accepted 31 January 2001)

Abstract

The concentrations of ambient volatile organic compounds (VOC) were investigated from the Kwangju area. A total number of sixty six samples were collected and analyzed during day/night periods from June to September 1999. Each of the canister samples was analyzed for alkane, alkene and aromatic compounds using a GC/MSD system. The concentration of VOC in mean day/nighttime, when compared, was in the order: toluene (16%)>isobutane (14%)=acetylene (14%)>propane (12%)>ethane (11%)>butane (9%). The VOC concentrations were generally higher during the daytime than the nighttime. The VOC with light weight (such as an alkane group, C₂-C₅) showed generally higher concentrations during day/nighttime than the VOC with heavy weight (such as an aromatic group). High correlations were among the VOC emitted from the similar sources.

Key words : VOC, alkanes, alkenes, aromatics, canister, summer, Kwangju

1. 서 론

휘발성 유기화합물질 (VOC)은 인체피해와 광화학 스모그의 주원인 물질이며 지구 온난화, 성층권

의 오존층 파괴 등의 이유로 인하여 관심의 대상이 되고 있다. 인위적인 주요 배출원은 자동차, 도장시설, 저유소, 인쇄·잉크시설, 주유소, 세탁시설, 도로포장 등으로 알려져 있고 그 밖의 배출원이 지구상에 다양하게 분포되어 있다. 또한 그양도 상당량 배출된다고 알려져 있다(전의찬 등, 1998). VOC는 환경 대기중 2차 오염물질인 O₃, PAN, aldehydes, ketones

* Corresponding author

Tel : +82-(0)62-571-5118, E-mail : LJ366039@me.go.kr

등의 생성으로 인한 간접적인 영향 뿐 아니라 개별적인 성분이 직접적으로 인체에 발암성과 유전독성의 막대한 피해를 줄 수도 있다(Michael and Hayman, 1999). 탄화수소와 할로겐화 탄화수소는 그 자체로서 건강에 유해하며 지방족 탄화수소 특히 올레핀계 탄화수소는 대기중에서 오존생성 등 2차적 유해를 초래하며 식물의 피해와 각종 전자장비에 까지 재산상의 피해를 입히고 있다(Helen and Weschler, 1992). VOC 중 상당수의 경우 다른 물질과의 낮은 반응성으로 인하여 화학적 변환이나 대류권의 자체적인 정화과정으로 소멸되지 않고 대기 중에 오랫동안 존속하여 대류권내에서 태양광선이나 지표면에서 복사되는 적외선을 흡수하게 되어 CO₂ 등과 더불어 지구 온난화 현상을 가중시키며 반감기가 긴 물질들은 성층권에 도달하여 오зон을 파괴시키며 강우나 강설 등에 의해 제거되기 전까지는 장거리를 이동하게 된다(Cardenas *et al.*, 1998; Lindskeg *et al.*, 1995).

미국에서는 80년대 초에 이미 휘발성 유기화합물의 중요성을 인식하여 여러분야에서 다각적으로 연구가 진행되어 오고 있다. 그 발생원을 포함하여 Emission Inventory의 작성(Eric *et al.*, 1995; Scheff and Wadden, 1993), 환경대기중에서의 거동, 그 침착 정도에 이르기까지 연구활동이 활발하여 산업장에서의 규제 및 인간에의 폭로 및 독성에 이르기까지 아주 다양한 연구를 하고 있다(Dianne *et al.*, 1995; Dzubay *et al.*, 1988). 아시아 지역에서는 일본이 80년대부터 VOC에 관심을 가지기 시작하여 환경대기중에서의 농도를 측정하기 시작하였으며(全中海之, 1986) 중국에서는 일부 항목에 대한 측정을 시작하였다. 우리나라에서도 80년대 말부터 일부에서 측정을 하여 왔으나 실내에서만 측정한 극히 한정된 것이었으며 90년대에 들어서 환경대기중에서의 농도를 측정하기 시작하였다(백성욱 등, 2000; 백성욱과 김영민, 1996; 동종인과 신경아, 1995). 또한, 이 연구도 일부 방향족화합물에만 국한되어서 폭넓은 연구가 절실히 요구되고 있다. 환경부에서는 1997년 전남 여수시 소재인 여천공단지역의 VOC측정을 계기로 97년 7월 VOC를 지정·고시하고 다시 2000년 6월에 벤젠을 포함하여 38종의 VOC물질을 개정·고시하였다(환경부고시집, 2000). 본 연구의 목적은 비교적 온도가 높은 여름철 광주지역에서 환경대기중 VOC의 주·야간 농도를 측정하여 그

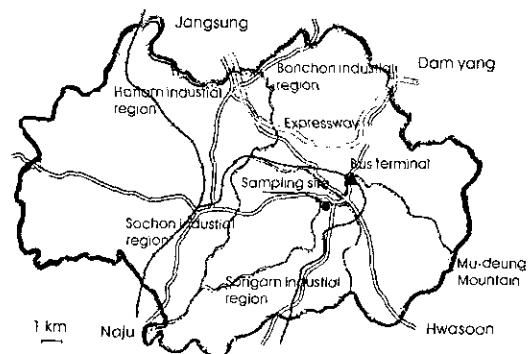


Fig. 1. Position of sampling in Kwang-Ju site.

농도 특성을 고찰하는데 있다.

2. 측정 및 분석

2.1 측정장소

측정장소는 광주광역시 서구 농성동 서구보건소 3층 옥상으로 지상으로부터 약 12m지점이고 옥상 바닥으로부터 약 1m이며 주변은 주로 주택단지와 큰 도로로 둘러쌓여 있고, 동쪽 약 12km지점에 해발 1,187m의 무등산이 위치하고 있고, 북서쪽 약 8km지점에 큰 저유소가 2군데(휘발유 탱크갯수: 22개) 있는 하남공단이 위치하며 북쪽 약 5km지점에 본촌공단, 서쪽 약 8km지점에는 소촌공단이 있고, 남서쪽 약 3km지점에는 대규모 도장시설이 몇군데 있는 송암공단이 있으며 동서를 가로지르는 호남고속도로가 샘플링지점에서 북서방향으로 약 4km지점에 위치하고 있다. 또한, 샘플링 지점에서 약 20m 앞에는 광주시내 중심지로 통하는 왕복 4차선 도로가 있으며 대체로 교통량이 많고 현재 도로밀은 자하철공사중이며 약 2km 북쪽으로 광주 종합버스터미널이 위치하고 있다. 샘플링 주변의 주된 오염원은 시내로 통하는 도로를 주행하는 자동차이며 샘플링 지점으로부터 북서쪽 약 200m 지점에 번잡한 교차로가 있고 반경 약 1km 이내 사방에는 크고 작은 주유소가 5개 있으며 도장시설이 대체적으로 많은 송암공단과 하남공단의 저유소에서 직·간접적으로 영향을 받을 것으로 추측된다.

2. 2 측정장치 및 채취방법

VOC는 시간과 공간에 따라 그 농도가 다르지만 일반적으로 환경대기중에서 수십 ppbv 이하로 존재하게 된다. 이를 일반 실린더 용기에 채취할 경우 채취시료의 안정성을 유지할 수가 없다. 일반용기의 경우 대개 Mn계통의 실린더로서 내부 표면이 거칠어서 수십 ppm농도의 가스에는 적당하나 환경대기처럼 저농의 가스를 분석할 경우에는 용기자체의 흡착으로 인하여 시료농도의 안전성이 크게 감소한다. 비닐백이나 테프론백의 경우도 재질자체가 유해 가스와의 친화력(특히 Chlorinated compounds)을 갖고 있으므로 저농도의 시료채취에는 적합하지 않다. 그리하여 내부가 특수코팅된 canister가 일반적으로 사용되고 있다. canister는 일반적으로 6L 크기가 많이 사용되고 있으며 목적에 따라 그 크기도 달리 선택할 수가 있다. canister 시료채취의 가장 좋은 장점은 우선 공기를 시료채취시 어떤 매체의 사용없이 직접채취하는데 있다. 따라서 흡착튜브를 사용할 때 가장 큰 단점인 시료의 breakthrough가 발생되지 않는다는 것이다. 또한 이 방법은 흡착튜브는 하나의 시료에 대하여 단 한번의 분석을 한다는 것에 비해 canister는 여러번 반복 분석이 가능하다는 것이다. 흡착제처럼 많은 개수의 시료를 샘플링 하는 데에는 다소 제약이 따르며 다른 채취방법에 비하여 비용이 다소 고가이다. 그러나 미지시료를 분석하여 오염도의 현황을 파악하기 위해서는 가스 성분의 성상이나 성질의 종류에 관계없이 채취할 수 있는 장점이 있어 VOC 분석에 가장 일반적으로 사용되고 있으며 (나광삼과 김용표, 2000; Isebrands *et al.*, 1999; 나광삼 등, 1998; 전선주 등, 1997) 미국의 EPA-TO 14와 15에서 canister 채취 방법을 잘 보여주고 있다 (USEPA, 1988).

따라서 본 실험에 사용된 용기는 6L canister로서 내부가 실리카코팅 처리된 것을 사용하였고 여기에 8시간용 restrictor (Entech, CS1100)를 사용하였다. 이때 사용된 restrictor는 8시간 동안의 유량이 11.8 ml/min으로 고정된 것이며 동력없이 작동된다. 앞부분에는 Quart wool 필터가 장착되어 있어 입자상물질을 제거하게 되고 뒷부분에는 sapphire 오리피스가 유량을 조절하게 된다. 진공상태의 canister에 restrictor를 장착하고 밸브를 열면 이때부터 시료가 채취된다. 그리고 8시간이 지나면 작동이 멈추면서

압력이 0 psig로 된다. 샘플링 전에 canister의 진공도는 $1.3 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-9}$ 기압 ($10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torr) 정도이며 한번 사용된 canister는 세척장치 (Entech, 3100)에 부착시켜 밴드 형태의 가열띠를 canister에 감아서 약 100°C로 3회 세척 하였다. 이때 수분이 같이 canister안으로 빨려들어가서 내부를 세척하게 된다. 최종압력은 5 mm Torr 정도로 진공을 유지시켜 준다. 세척때의 공기는 Air generator (Jun-air, 2000)에서 발생시켜 Zero air zenerator (Pakard, 2500)에서 여과시킨 후 세척장치 안으로 주입된다.

VOC 측정은 1999년 6월부터 9월까지 맑은 날씨의 주간 오전 08:00~16:00 야간은 18:00~익일 08:00까지 하였으며 샘플링이 끝나면 즉시 분석을 하였다. 총 시료수는 주·야간 모두 66개였다.

2. 3 분석

VOC의 분석에 사용되는 장비는 여러 가지가 있다. FID나 ECD가 주로 사용되지만 경우에 따라서 dual column을 사용하거나 On-line방법을 사용하기도 한다 (김병곤 등, 1996). 일반검출기는 정량분석을 하기에는 좋으나 여러물질들이 많이 혼합되어 있는 환경대기를 정성할 수는 없다. 목적성분에 따라 사용되는 검출기는 다르지만 본 연구에서는 EPA TO-15에 따라 환경대기 중의 시료를 채취하여 정성과정을 거치고 난 다음 GC/MSD를 사용하여 정량하였다. 분석시료는 GC (HP, 6890)내에 있는 DB-1 Capillary column (0.32 mm × 5 μm × 100 m)을 거치면서 분리시키고 MSD (HP, 5973)으로 sim mode에서 검출하였다. He 유속은 1.2 ml/min, 압력은 14.3 psi로 조절하였다.

표준가스는 미국 Mathson사의 오존전구물질 기체표준가스 54항목 (1 ppmv)을 1, 2, 3, 4 ppbv로 희석기 (Entech, 4600)를 사용하여 희석하였다. 희석된 표준가스는 즉시 각각 400 ml를 전처리장치 (Entech, 7100)로 통하여 GC로 들어가게 된다. 전처리장치 (preconcentrator)는 module 1, 2, 3으로 구분되어 있다. 액체 질소를 사용하여 module 1을 -150°C로 냉각시키면 이때 분석시료가 들어오게 된다. 이 과정에서 CO₂와 수분이 제거가 된다. 분석시료는 module 1 (Tenax가 50%채워짐)에서 400 ml가 채취되면 온도를 20°C로 승온시켜 다시 module 2 (100% Tenax로 채워져 있음)를 -50°C로 냉각시켜 다시 여기에

Table 1. The setting compounds, retention time, Life-time, minimum detection limit, relation accuracy, R² value.

Compounds	Retention time (min)	Life time (days)	Detection limits (pptv)	Relation accuracy (%) ¹⁾	R ² Values ²⁾
Acetylene	10.7	34.5	0.7	110	0.90
Ethane	11.3	116	0.8	105	0.89
Propylene	16.2	1.2	0.8	96	0.90
Propane	16.6	27.0	0.5	108	0.95
Butane	23.6	12.2	1.0	99	0.89
Pentane	36.1	7.9	0.5	94	0.95
Hexane	58.2	5.5	1.0	92	0.90
Benzene	68.4	25.3	0.1	99	0.96
Toluene	91.9	5.2	0.5	99	0.96
Octane	99.1	3.6	0.8	98	0.95
Ethyl benzene	107.5	4.4	0.2	98	0.90
M/p-xylene	108.6	1.3, 2.2	0.4	106	0.93
Styrene	111.2	N.A. ³⁾	0.9	110	0.92
O-xylene	111.9	2.3	0.2	102	0.90
Nonane	113.1	3.0	1.0	94	0.96
1,3,5-trimethyl benzene	120.9	0.5	1.0	102	0.96
1,2,4-trimethyl benzene	123.9	1.0	0.8	109	0.97

¹⁾Relative accuracy (%) = ((Y-X)/X) × 100

Y = concentration of the targeted compound recovered from sampler

X = concentration of VOC targeted compound in the audit cylinders

²⁾The mean values calculated by calibration curve³⁾Data not available

분석시료를 흡착시킨다. 여기에서 재차 빠져나가지 않는 CO₂와 수분이 제거되며 다시 module 2를 180°C로 승온시켜 -180°C로 냉각된 module 3을 통과한 후 GC로 주입되는데 이때 전처리장치와 GC의 연결 라인은 100°C를 유지하고 있다. 표 1에 본 연구에서 연구된 항목의 보유시간과 진류시간, 사용된 장비의 검출한계, 회수율, R² 값을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 VOC 농도

환경대기중에서의 농도를 표 2에 나타내었다. 비교적 가벼운 물질인 C₂-C₅ 물질이 다른 성분보다 높게 검출 되었다. acetylene의 경우 0.12~18.3 ppbv, ethane은 0.40~6.52 ppbv, propane 0.17~11.8 ppbv, propylene 0.07~0.98 ppbv의 범위를 나타내는데 이는 주로 액체연료를 저장한 저유소와 주유소, 그리고 휘발유 자동차가 주된 배출원인 것으로 사료된다.

분자량이 많은 베네제열화합물들은 주로 도장시설에서 배출된 성분들로 사료되며 비교적 C₂-C₅ 성

Table 2. Statistical summary of each compounds.

(Unit: ppbv)										
Compounds	Acetylene	Ethane	Propylene	Propane	Butane	Pentane	Hexane	Octane	Nonane	
Day-time (n ¹⁾ =33)	Max	18.3	6.52	0.98	11.8	6.18	1.33	2.34	0.11	0.34
	Min	0.12	0.40	0.07	0.17	0.60	0.07	0.02	ND ²⁾	0.01
	Mean	2.33	1.90	0.39	1.98	1.60	0.46	0.31	0.05	0.09
	Median	1.30	1.81	0.29	0.79	1.33	0.38	0.25	0.05	0.06
Night-time (n=33)	Max	11.2	5.39	2.25	9.21	7.49	1.15	13.9	0.15	0.43
	Min	0.06	0.56	0.11	0.10	0.04	0.08	0.04	0.01	0.04
	Mean	2.93	2.11	0.60	3.71	2.48	0.54	2.33	0.05	0.14
	Median	2.69	1.92	0.44	3.08	2.33	0.44	0.66	0.03	0.11
All	Mean	2.63	2.00	0.49	2.84	2.04	0.50	1.32	0.05	0.12
Compounds	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	M/P-xylene	Styrene	O-xylene	1,3,5-TMB ³⁾	1,2,4-TMB ⁴⁾		
Day-time	Max	0.82	7.05	1.65	4.10	0.53	1.08	0.10	0.56	
	Min	0.06	0.05	0.02	0.04	ND	ND	ND	ND	
	Mean	0.35	2.72	0.27	1.01	0.09	0.21	0.04	0.20	
	Median	0.33	2.64	0.22	0.71	0.06	0.18	0.03	0.15	
Night-time	Max	0.88	12.2	3.19	7.19	1.16	1.57	0.23	0.89	
	Min	0.09	0.24	0.02	0.06	ND	0.02	ND	0.03	
	Mean	0.38	4.02	0.43	1.19	0.23	0.29	0.08	0.37	
	Median	0.36	3.66	0.29	0.96	0.13	0.19	0.09	0.32	
All	Mean	0.36	3.37	0.35	1.10	0.16	0.25	0.06	0.28	

¹⁾sampling number; ²⁾ND=Not detectable; ³⁾1,3,5-Trimethyl benzene; ⁴⁾1,2,4-Trimethyl benzene

분보다 농도가 낮게 측정되었다. 또한, 주간보다 야간이 농도가 높게 측정되었다. 이것은 주간이 태양 광의 영향을 받아 VOC가 2차 오염물질로 변환되었을 것으로 사료되며 야간은 주간에 비해 대기 오염물질의 확산이 적어서 농도가 높게 측정되었을 것으로 사료된다. 또한, 석유계연료를 주로 사용한 우리나라의 세탁시설의 경우 주로 nonane을 포함하여 1,3,5-TMB와 1,2,4-TMB, toluene을 많이 배출하였다. 본 연구지역에서는 틀루엔의 배출원이 다양하여 샘플링 지점에 많은 영향을 미친 것으로 사료된다.

표 3에서는 본 연구 결과와 다른 지역에서의 연구 결과를 비교하였다. 각각의 값들은 여름철 결과를 보여주고 있다. 백성옥과 김영민(1996)은 1994년 8월에 흡착튜브를 사용하여 GC/FID로 대구시 도시지역에 위치한 가정집의 실외에서 6개 지점에서 2회씩 측정한 값을 나타내었는데 샘플링 지점이 가정집과 거의 인접한 지점이어서 가정에서 배출되는 성분들이 직접적인 영향을 미치었을 것으로 추측되어 비교적 높게 측정되었다. 나광삼과 김용표(2000)는 98.8~99.7월까지 약 1년간 오전 9시부터 익일 오전 9시까지 서울시 동대문구 회기동 청량초등학교에서 1개월에 평균 4~5회 canister로 시료를 채취하여 총 55회 분석하였고, 측정지점은 왕

복 4차선 도로에서 약 100m 떨어진 지점이고, 또한 주변이 상가와 주택으로 둘러쌓여 있어 자동차와 주거지에서 혼합된 배출특성을 반영한 지역으로 본 연구 결과와 비슷한 농도의 특성을 나타내고 있다. 또 나광삼 등(1998)은 울산 석유화학단지 입구의 선암초등학교 2층 육상에서 canister를 이용하여 97.6. 3~7일까지 5일간 오전 10~익일 오전 10시까지 24시간 시료를 채취하여 미국 캘리포니아 Atm AA(Calabasas, CA)사에 분석을 의뢰하였고, 측정지점이 울산공단내의 석유화학 및 석유정제시설로부터 약 1~3km 떨어진 지점이었으나 바람이 강하였고, 또 3일 동안의 평균이며, 이중 하루는 약간의 비가 와서 측정점에서의 농도가 어느 정도 감소하였을 것으로 판단되며, BTEX계열성분이 높은 것은 주변공단 지역에서의 용제사용인 것으로 조사하였다. 백성옥 등(2000)은 GC/MSD와 흡착튜브를 사용하여 1999년 5월 11일부터 2000년 1월 26일까지 계절별로 2주간씩 총 56일간의 연 평균자료이다. 이 지점은 대구시 도로변이어서 자동차 배출물질의 영향을 많이 받은 것으로 나타났고 시료채취 부근의 건축공사장에서 유기용제의 사용으로 인하여 틀루엔의 배출강도가 강한 것으로 조사되었다. Tazuko *et al.*(1998)은 일본의 오사카에서 1992년부터 1993년까지 GC/FID를 통하여 NMHC를 연구하였는데, 본

Table 3. Mean concentrations relation of VOC in each site.

(Unit: ppbv)

Site	This study	Dae-gu ¹⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Seoul ²⁾	UI-san ³⁾	Dae-gu ⁴⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Japan Osaka ⁵⁾	Greater Munich ⁶⁾	Greater Athens ⁷⁾
Acetylene	2.63	—	2.2	0.19	—	2.2	—	—
Ethane	1.92	—	2.1	0.32	—	2.7	—	—
Propane	2.84	—	4.7	0.23	—	2.4	—	—
Propylene	0.49	—	—	—	—	0.3	—	—
Butane	2.04	—	2.8	—	—	2.9	—	—
Pentane	0.50	—	1.3	—	—	0.9	—	—
Hexane	1.32	—	—	—	—	—	1.2	4.1
Octane	0.05	—	—	—	—	—	0.3	—
Nonane	0.12	—	—	—	—	—	—	—
Benzene	0.36	2.53	—	2.33	1.82	—	3.6	11.7
Toluene	3.37	10.7	5.9	4.42	18.5	—	7.0	21.2
Ethylbenzene	0.35	1.00	—	0.96	1.84	—	1.4	4.0
M/p-xylene	1.10	2.72	2.2	1.28	3.85	—	3.8	11.3
Styrene	0.16	0.99	—	—	0.21	—	—	—
O-xylene	0.25	0.06	—	4.87	1.29	—	1.5	5.5
1,3,5-TMB	0.06	0.26	—	—	0.13	—	—	—
1,2,4-TMB	0.28	0.62	—	—	0.44	—	—	—

¹⁾백성옥, 김영민, 1996; ²⁾나광삼, 김용표, 2000; ³⁾나광삼 등, 1998; ⁴⁾백성옥 등, 2000⁵⁾Tazuko *et al.*, 1998; ⁶⁾Rappengluck와 Fabian, 1999; ⁷⁾Rappengluck *et al.*, 1998

논문의 연구기간이 여름철이므로 같은 계절의 비교를 위하여 표 3에는 1993년 6월부터 9월까지의 평균값만 나타내었다. 이 지점은 산업지역으로부터 약 4 km 떨어져 있고 근처에 고속도로와 국도가 있는 것으로 보아 주변도로를 통하는 자동차 배출물질의 영향을 받는 것으로 조사되어 (NMHC의 약 43%) 비교적 높은 농도를 보여주고 있다. 또한 Rappengluck and Fabian (1999)은 On-line GC분석을 통하여 1993 ~ 1997까지 4년간 비교적 장기간에 걸쳐 Greater Munich 지역에서 일부항목에 대하여 농도를 평가하였는데 여기에는 역시 여름철의 농도만 나타내었으며, Greater Athens에서도 1994. 8. 20 ~ 9. 20까지 약 1개월간 위와 같은 방법으로 1개월의 농도분포를 파악하였는데 그 결과도 자동차의 영향인 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구결과의 자료와 비교하면 본 연구지역이 주택가와 주변도로의 영향을 받고 또한, 멀리 떨어진 주변의 공단지역에서의 영향을 받는 지점이지만 여름철의 경우 배출된 성분들이 대기온도가 높아 2차 오염물질로 변환되거나 강우 등에 의한 제거와 복잡한 도시대기 중에서의 여러 인자들에 의해 제거되는 등 전형적인 도시 대기의 영향을 보이고 있다고 사료된다.

주로 도장시설에서 배출된 aromatics성분들은 서로 간의 상관성이 상당히 높게 나타났는데 etylbenzene

과 m/p-xylene, ethylbenzene과 o-xylene의 경우 주 · 야간 각각 0.641과 0.851, 0.891과 0.922로 나타나 동일 배출원의 영향을 받은 것으로 추측할 수가 있었다. 또 세탁소에서 주로 발생하는 1,3,5-TMB 와 1,2,4-TMB의 경우 주 · 야간의 상관계수가 0.730과 0.695로 나타나 이 역시 p값이 0.05이하로 서 서로간의 상관성이 다소 높았다. toluene과 ethylbenzene은 주 · 야간의 상관계수가 각각 0.667과 0.631로 나타났고 toluene과 o-xylene은 주 · 야간이 각각 0.721과 0.632이었고 m/p-xylene과 o-xylene의 경우는 주 · 야간 각각 0.737과 0.781로 나타나 서로의 상관성이 다소 높았는데 이는 도장시설이나 각종 유기용제를 취급하는 곳에서 배출되는 특성을 지니고 있어 서로가 동일배출원에서 배출되는 성분임을 알 수 있었다.

3.2 각 성분간의 농도비교 분포

각 성분들의 농도분율을 그림 2에 나타내었다. 17개 항목중 주 · 야간 평균을 보면 toluene (16%) > isobutane (14%) = acetylene (14%) > propane (12%) > ethane (11%) > butane (9%) 순으로 나타났는데, 대기 중에 주로 존재하는 성분들은 방향족계열화합물처럼 분자량이 큰 성분보다 C₄ 이하의 비교적 발생원에서 휘발되기 쉬운 성분들로 구성되어 있었다. 이

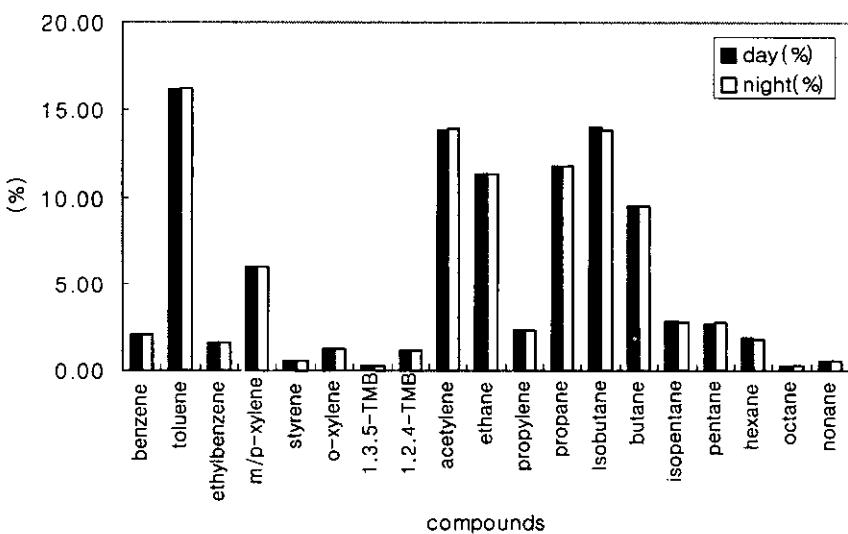


Fig. 2. Concentration fractions of each compounds.

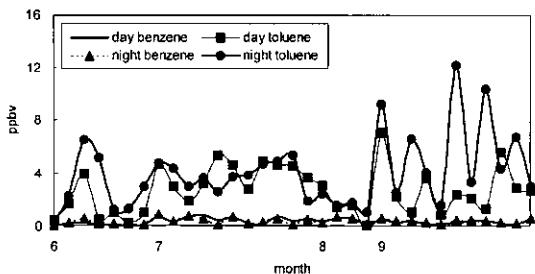


Fig. 3. The concentration variations of benzene, toluene.

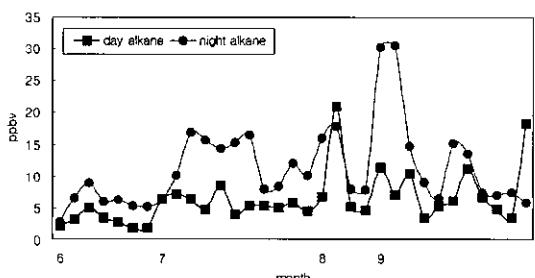


Fig. 4. Concentration of Alkanes in daytime and nighttime.

러한 성분들은 주로 자동차나 주유소 등 불특정다수의 어디에서든지 휘발유를 취급하는 시설에서 주로 배출되는 성분들로 알려져 있어 기온이 높은 여름철에 상당량 배출된 것으로 추정된다. 또한 각성분들은 주·야간 비슷한 농도로 조사되었는데 이것은 각 성분들이 동일한 배출원에서 동일한 양으로 배출되는 것으로 판명된다.

benzene과 toluene의 주·야간 농도변화를 그림 3에 나타내었다. toluene/benzene의 평균농도비는 주·야간 각각 7.7과 10.6으로 나타났다. 벤젠에 비하여 툴루엔의 농도가 상대적으로 높은 것은 툴루엔의 배출원이 자동차를 비롯하여 주유소, 도장시설 등이며 특히 석유제 연료를 사용하는 세탁시설의 경우 상당히 배출강도가 강하기 때문에 툴루엔이 높게 나타난 것으로 사료된다. 또한 벤젠은 배출특성이 상당히 완만한 반면 툴루엔은 주·야간 모두 그 기복이 심하였다. 또한 기준학 등(1999)은 우리나라 도시대기에서는 벤젠과 툴루엔의 분포가 자동차에서 배출된 양이 중요하게 작용한다고 보고하고 있다.

본 연구에서 분석한 17개 항목의 Total VOC를

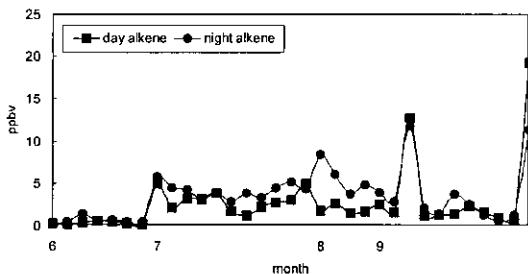


Fig. 5. Alkenes concentration in daytime and nighttime.

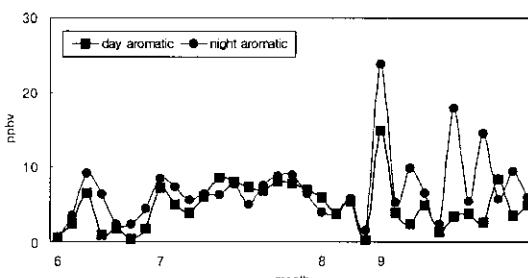


Fig. 6. Monthly aromatic concentration variation in the daytime and nighttime.

alkanes와 alkenes, aromatics 계열의 주·야간의 농도 변화를 그림 4, 5, 6에 각각 나타내었다. 모든 계열이 주간보다 야간에 농도가 높게 측정되었다. alkanes과 alkenes는 주로 자동차와 저유소 및 주유소에서 배출되는 주된 성분으로 알려져 있다(전의찬 등, 1998). 주간이 야간보다 농도가 낮은 것은 샘플링 주변에 위치한 주유소와 자동차에서 배출된 성분들이 주간에는 태양광의 영향을 받아 2차 오염물질로 변환되었기 때문인 것으로 추측된다. 또한 aromatic 화합물들의 주된 배출원은 자동차나 도장시설, 세탁소가 주된 배출원으로서 여름철의 경우는 도장시설과 용매를 저장하거나 판매하는 어느 곳에서든 배출될 수 있으므로 용매의 유통과정과 불특정 다수의 작은 자동차 수리센터 등에서 처리없이 다루는 폐인트 등이 주된 배출원으로 사료되며 9월에 기복이 심한 이유는 주변 배출원의 배출강도가 강하였기 때문인 것으로 사료된다.

그림 7에 주간의 기온과 상대습도, 일사량, 혼합고, 풍속과의 관계를 나타내었다. 측정된 17개 항목을 합한 총 VOC의 양은 풍속과 혼합고 그리고 상

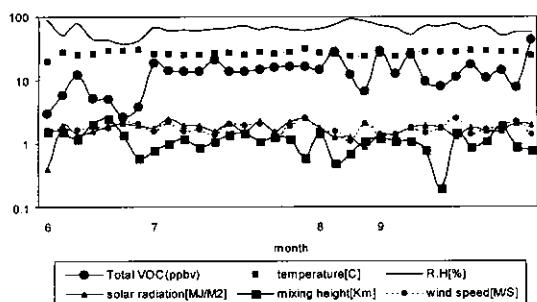


Fig. 7. Monthly variation of meteorological elements and total VOC in daytime.

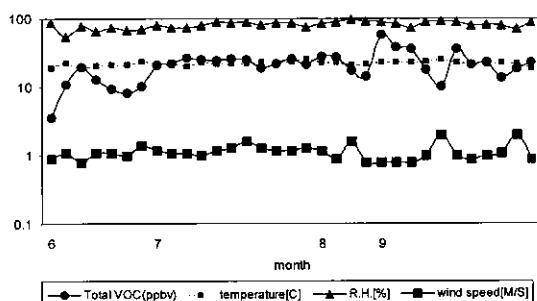


Fig. 8. Monthly variation of meteorological elements and total VOC in nighttime.

대습도가 증가함에 따라 감소하는 경향이 있고 일사량이 증가하면 증가하는 경향이 있으나 기상인자가 VOC의 배출량에는 어느 정도 영향을 미친다고는 할 수 있으나 결정적인 역할을 미치는 것이 아니고 배출원의 배출강도가 VOC의 배출량에 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

그림 8은 야간의 총 VOC 양과 기상과의 관계를 나타내었다. 총 VOC의 양과 상대습도, 기온과의 관계는 여름철의 자료만으로는 쉽게 나타나지 않았으나 VOC와 풍속의 관계는 풍속이 증가함에 따라 총 VOC의 양이 감소하는 경향으로 나타나 여름철 풍속은 VOC의 생성량에 어느 정도 관계가 있다고 사료된다.

4. 결 론

1999년 6월부터 9월까지 acetylene 등 17개 항목을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각 성분들의 농도분율은 주·야간 평균 toluene (16%) > isobutane (14%) = acetylene (14%) > propane (12%) > ethane (11%) > butane (9%) 순으로 나타나 toluene의 배출특성이 강한 것으로 나타났다. 또한 주간보다 야간의 VOC 농도가 높게 검출되었으며 주·야간 모두 비교적 가벼운 물질이 무거운 물질보다 농도가 높게 측정되었다.

2. Alkanes와 alkenes, aromatics 화합물의 농도는 주간보다 야간에 높게 나타났는데 이것은 주간에는 이들 화합물들이 태양광의 영향을 받아 2차 오염물질로 변환되고, 주간이 야간보다 대기의 확산이 쉬워 농도가 낮게 측정된 것으로 사료된다.

3. Benzene에 비하여 toluene의 농도가 상대적으로 큰 것은 toluene의 배출원이 다양하고 그 배출특성이 강하기 때문인 것으로 조사되었으며 야간에 toluene의 배출강도가 주간보다 강하게 나타났다.

4. BTEX 등의 방향족 화합물간에는 주·야간 모두 높은 상관계수를 가지고 있어 각 성분간의 배출원은 동일배출원으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 기준학, 이광원, 조억수, 이강웅, 김조천(1999) 산업특성이 다른 도시 대기중의 BTEX 분포 특성, 한국대기환경학회, 추계학술대회논문집, 359-361.
 김병곤, 정인영, 한진석, 황동진, 나진균, 최덕일(1996) 환경 대기중의 휘발성유기화합물의 측정 및 분석, 한국대기보전학회, 춘계학술대회요지집, 27-28.
 동종인, 신경아(1995) 도시의 도로변 및 주유소에서 대기 중 휘발성 유기화합물의 정성적분석 및 정량화 연구, 대한환경공학회지, 추계학술연구발표회 초록집, 669-672.
 백성옥, 김영민(1996) 도시지역에서의 실내·외 주변공기 중 휘발성유기화합물의 농도측정에 관한 연구, 대기환경공학회지, 18(2), 181-197.
 백성옥, 김미현, 황승만, 정진숙, 박상곤(2000) 대도시 도로변 대기중 휘발성 유기화합물의 농도측정 (II), 한국대기환경학회 2000춘계학술대회논문집, 108-109.
 나광삼, 김용표(2000) 대기 중 VOC의 계절적 농도에 영향을 주는 요인관찰, 한국대기환경학회 2000춘계학술대회 논문집, 60-61.
 나광삼, 김용표, 문길주, 백성옥, 황승만, 김성렬, K. Fung, 박현미(1998) 대기중 휘발성 유기화합물의 채취 및 분석방법 비교, 한국대기보전학회지, 14(5),

- 507–518.
- 전의찬, 정장표, 김조천, 이학성, 정상진(1998) VOC의 배출 원과 배출량, 대기환경과 휘발성 유기 화합물질, 한국대기보전학회 측정분석분과위원회, 48–89.
- 전선주, 김병주, 김용두, 김진식, 허귀석(1997) Canister에 의한 시료포집과 GC-MS에 의한 환경대기 중의 VOC의 정량방법, 한국대기보전학회, 추계학술대회요지집, 123–124, 1997.
- 환경부(2000) 고시 제2000-71호.
- 全中敏之(1986) 吸着捕集した 大氣試料のキャビラリーカラムへのスプニットレス試料導入法, 大氣汚染學會集, 21(4), 305–311.
- Cardenas L.M., J.F. Austin, R.A. Burgess, K.C. Clemithshaw, S. Dorling, S.A. Penkoff, and R.M. Harrison(1998) Correlations between CO, NO_x, O₃ and non-methane hydrocarbons and their relationships with meteorology during winter 1993 on the north norfolk coast, U. K. *Atmos. Environ.*, 32(19), 3339–3351.
- Dianne, L.P., R.M. Hoff, and J.E. Baker(1995) Measurement of the particle-size distribution of semivolatile organic contaminants in the atmosphere, *Environ. Sci. Tech.*, 29(8), 1990–1997.
- Dzubay, T.G., R.K. Stevens, G.E. Gorden, I. Olmez, A.E. Sheffield, and W.J. Courtney(1988) A composite receptor method applied to Philadelphia aerosol, *Environ. Sci. Tech.*, 22(1), 46–52.
- Eric, M.F., J.G. Watson, and J.C. Chow(1995) Receptor model and emissions inventory source apportionment of nonmethane organic gases in California's San joaquin valley and Sanfrancisco bay area, *Atmos. Environ.*, 29(21), 3019–3035.
- Helen, C.S. and C.J. Weschler(1992) Volatile organic compounds measured at a telephone switching center from 5/30/85–12/6/88: a detailed case study, *JAWMA*, 42, 792–804.
- Isebrands, J.G., A.B. Guenther, P. Harley, D. Helmig, L. Klinger, L. Vierling, P. Zimmerman, and C. Geron(1999) Volatile organic compound emission rates from mixed deciduous and coniferous forests in Northern Wisconsin USA, *Atmos. Environ.*, 33, 2527–2536.
- Lindskog, S.S., M. Roemer, D. Klemp, R. Sladkovic, H. Bou-dries, A. Dutor, R.H. Hakola, R. Schmitt, and H. Areskong(1995) The distribution of NMHC in Europe: Results from the EUROTRAC TOR project, *Water air and Soil Pollution*, 85, 2027–2032.
- Michael, E.J. and G.D. Hayman(1999) Photochemical ozone creation potential for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters, *Atmos. Environ.*, 33, 1275–1293.
- Rappengluck, B. and P. Fabian(1999) Non methane hydrocarbons (NMHC) in the Greater Munich area/Germany, *Atmos. Environ.*, 33, 3843–3857.
- Rappengluck, B., P. Fabian, P. Kalabokas, L.G. viras, and I.C. Ziomas(1998) Quasi-continuous measurements of non-methane hydrocarbons (NMHC) in the greater Athens area during medcaphot-trace, *Atmos. Environ.*, 32(12), 2103–2121.
- Scheff, P.A. and R.A. Wadden(1993) Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. emission inventory and validation, *Environ. Sci. Tech.*, 27(4), 617–625.
- Tazuko, M., S. Wakamatsu, M. Tunaka, I. Uno, T. Kamiura, and T. maeda(1998) C₂–C₅ hydrocarbon concentration in central Osaka, *Atmos. Environ.*, 32(11), 2007–2016.
- USEPA(1988) Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, 600/4-89/017.